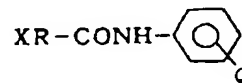
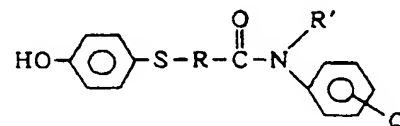


(54) 4-(N-ARYLCARBAMOYLALKYLTHIO)PHENOLIC COMPOUND AND HEAT-SENSITIVE RECORDING MATERIAL PRODUCED BY USING THE SAME

(11) 4-217657 (A) (43) 7.8.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-27148 (22) 21.2.1991 (33) JP (31) 90p.279269 (32) 19.10.1990
 (71) TOUYOU GOUSEI KOGIYOU K.K. (72) HIROTADA IIDA(1)
 (51) Int. Cl.⁵. C07C323/60, B41M5/30, C07D209/86

PURPOSE: To provide new 4-(N-acrylcarbamoylethylthio)phenolic compound useful as a color-developing agent suitable for heat-sensitive recording material for high-density and high-speed recording use having high sensitivity and high performance.

CONSTITUTION: A compound of formula I (R is 1-17C alkylene; R¹ is H, lower alkyl or phenyl; Q is H, Cl, lower alkyl or lower alkyloxy), e.g. 4-[N-(3-methylphenyl)carbamoylethylthio]phenol. The compound can be produced by reacting 4-mercaptophenol of formula II with an N-arylcarbamoylethyl halogenide of formula III (X is Br or Cl) in the presence of an OH-generating agent (e.g. NaOH) in a solvent (e.g. ether). The compound of formula I is used as an electron-accepting compound and reacted by contacting with a colorless or faintly colored electron-donative dye precursor under heating to obtain a heat-sensitive recording layer.



(54) RACEMIZATION OF OPTICALLY ACTIVE CARBOXYLIC ACID ESTER

(11) 4-217658 (A) (43) 7.8.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-403864 (22) 19.12.1990
 (71) MITSUBISHI RAYON CO LTD (72) YOSHIMASA FURUBAYASHI(2)
 (51) Int. Cl.⁵. C07C327/32//C07B55/00

PURPOSE: To racemize an optically active carboxylic acid ester in high yield in a short time by bringing the ester into contact with an amine compound in a specific mixed solvent.

CONSTITUTION: An optically active carboxylic acid ester of formula R₁-COS-(CH₂)_n-CH(R₂)-COO-R₃ (R₁ is alkyl, aralkyl or aryl; R₂ and R₃ are alkyl; n is 1 or 2) is brought into contact with an amine compound at 50-200°C in a mixture of an unsaturated carboxylic acid ester of formula CH₂=C(R₄)-COO-R₅ or CH₂=CH-CH(R₄)-COO-R₅ (e.g. methyl methacrylate) and a bipolar aprotic solvent (e.g. N,N-dimethylformamide). The use of the above mixed solvent as the reaction solvent is effective for efficiently eliminating thiocarboxylic acid from the optically active carboxylic acid ester, stabilizing the thiocarboxylic acid and enabling the readdition of the thiocarboxylic acid to the unsaturated carboxylic acid ester to obtain the racemic carboxylic acid ester.

(54) PRODUCTION OF AZIRIDINE COMPOUND

(11) 4-217659 (A) (43) 7.8.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-403518 (22) 19.12.1990
 (71) NIPPON SHOKUBAI CO LTD (72) HIDEAKI TSUNEKI(2)
 (51) Int. Cl.⁵. C07D203/08, C07D203/02

PURPOSE: To produce an aziridine compound from an alkanolamine in high yield.

CONSTITUTION: The subject production process is composed of (1) a reaction step to produce an aziridine compound by the vapor-phase catalytic intramolecular dehydration reaction of an alkanolamine, (2) a collection step to collect the aziridine compound with the alkanolamine, (3) a purification step to distill the collected aziridine compound liquid to separate the aziridine compound and (4) a recovery step to introduce the bottom product obtained from the purification step into a recovery column, hydrolyze the bottom product in the presence of 8-40wt.% of water (based on the bottom product) to decompose the by-produced Schiff base or ketimine in the bottom product and recover the obtained alkanolamine. The yield of the alkanolamine used as a raw material can be improved by returning and reusing the recovered alkanolamine to the reaction step and/or the collection step.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-217657

(43)公開日 平成4年(1992)8月7日

(51)Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 323/60		8217-4H		
B 4 1 M 5/30				
C 0 7 D 209/86		7329-4C		
		6956-2H	B 4 1 M 5/18	1 0 8

審査請求 未請求 請求項の数6(全15頁)

(21)出願番号 特願平3-27148
 (22)出願日 平成3年(1991)2月21日
 (31)優先権主張番号 特願平2-279269
 (32)優先日 平2(1990)10月19日
 (33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000222691
 東洋合成工業株式会社
 千葉県市川市上妙典1603番地
 (72)発明者 飯田 弘忠
 千葉県船橋市米ヶ崎町563番地 東洋合成
 工業株式会社感光材研究所内
 (72)発明者 徳田 勝代
 千葉県船橋市米ヶ崎町563番地 東洋合成
 工業株式会社感光材研究所内
 (74)代理人 弁理士 光石 英俊 (外1名)

(54)【発明の名称】 4 - (N - アリールカルバモイルアルキルチオ) フェノール系化合物及びこれを用いた感熱記録材料

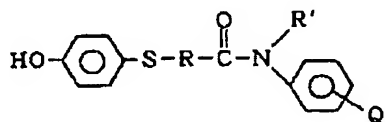
(57)【要約】

【構成】 下記

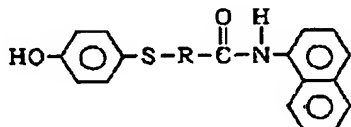
【化1】～

【化3】で表される4 - (N - アリールカルバモイルアルキルチオ) フェノール系化合物。

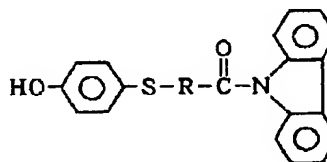
【化1】



【化2】



【化3】



【効果】 上記化合物は特に顔色剤として有用であり、これを顔色剤として用いた感熱記録材料は、高感度・高性能であり、高密度・高速記録用に適する。

1

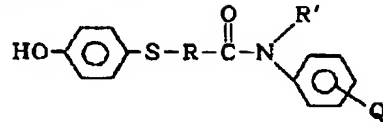
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次記「化1」で表される4-(N-アリ

ールカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化合物。

【化1】



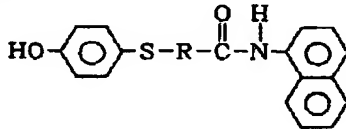
(ただし、式中、Rは炭素数が1~17のアルキレン基を表し、R'は水素原子、低級アルキル基またはフェニル基を表し、Qは水素原子、塩素原子、低級アルキル基または低級アルキルオキシ基を表す。)

【請求項2】 次記「化2」で表される4-(N-アリールカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化合物。

※【請求項3】 次記「化3」で表される4-(N-アリールカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化合物。

【化2】

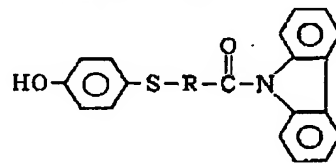
【化3】



(ただし、式中、Rは炭素数が1~17のアルキレン基を表す。)

20

※



(ただし、式中、Rは炭素数が1~17のアルキレン基を表す。)

【請求項4】 無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体と、この電子供与性染料前駆体と熱時接触反応して当該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを有する感熱記録材料において、上記電子受容性化合物が、請求項1に記載する4-(N-アリールカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化合物であることを特徴とする感熱記録材料。

【請求項5】 無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体と、この電子供与性染料前駆体と熱時接触反応して当該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを有する感熱記録材料において、上記電子受容性化合物が、請求項2に記載する4-(N-アリールカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化合物であることを特徴とする感熱記録材料。

【請求項6】 無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体と、この電子供与性染料前駆体と熱時接触反応して当該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを有する感熱記録材料において、上記電子受容性化合物が、請求項3に記載する4-(N-アリールカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化合物であることを特徴とする感熱

記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規な4-(N-アリールカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化合物及びこれを電子受容性化合物として用いて高感度・高性能を図った感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 感熱記録材料は、加熱によって発色するいわゆる感熱発色層を紙等の支持体表面に形成した記録材料であって、サーマルヘッドを内蔵したサーマルプリンター等で加熱、印字が行われるものであり、コンピューター、ファクシミリ、計算機等に広汎に使用されている。

【0003】 ここで、上記感熱発色層は、無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体（以下、発色剤という）と、この発色剤から電子を受容して当該発色剤を発色させる電子受容性化合物（以下、顔色剤という）と、必要に応じて補助剤とを含有するものであり、これらをポリビニルアルコールなどの結合剤の水溶液に微粒子状に分散さ

3

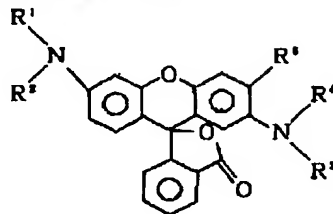
せ、得られた塗布液を紙などの支持体表面に塗布・乾燥することにより得られるものである。このような感熱発色層においては、発色剤、顔色剤及び補助剤の微粒子が結合剤によって相互に隔離されて支持体表面に保持されているが、加熱されると、発色剤、顔色剤及び補助剤のうち少なくとも一種の微粒子が融解して発色剤と顔色剤とが接触し、発色剤から顔色剤に電子が移動することにより発色剤が発色して記録像が得られる。

【0004】かかる感熱発色層を構成する発色剤としては、トリアリールメタン系化合物、ジフェニルメタン系化合物、フルオラン系化合物、チアジン系化合物、スピ*

ロピラン系化合物等を挙げることができ、具体的には例えば特開昭55-27253号公報等に記載されている。これらの中でトリアリールメタン系化合物（例えばクリスタルバイオレットラクトン）及びフルオラン系化合物からなる発色剤は、かぶりが少なく、高い発色濃度を与えるものが多く好ましいが、特に好ましいものとしては、下記「化4」で示されるフルオラン系化合物を挙げることができる。

【0005】

【化4】



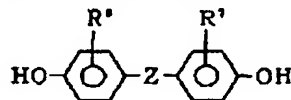
(式中R¹とR²はアルキル基を表し、R³は水素原子またはアルキル基を表し、R⁴はアリール基を表し、R⁵は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を表す。)

【0006】また、顔色剤は発色剤と共に感熱発色記録層を構成する主要部分であって、感熱記録材料の実用性を左右しているが、従来から実際に多用されている顔色剤はフェノール誘導体であって、「化5」～「化9」で※

※表される化合物がその代表的なものである。

【0007】

【化5】



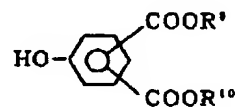
(式中ZはS、O、SO₂、S₂、アルキレンなどの2価の基を表し、R⁶、R⁷は水素またはアルキル基を表す。)

【0008】

【化6】



(式中R⁸は、ベンジル基、またはアルキル基を表す。)

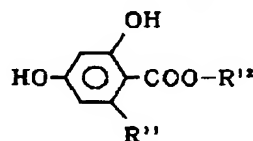


(式中R⁸、R¹⁰はアルキル基を表す。)

【0009】

40 【0010】

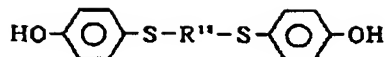
★ 【化8】



(式中、R¹¹は水素原子、-CH₃、-OHを表し、R¹²はアルキル基、アラルキル基を表す。)

【0011】

50 【化9】



(式中R¹¹は、エーテル結合1～5個を有するアルキレン基を表す。)

【0012】

【発明が解決しようとする課題】近年、感熱記録プリンタの高速化および高密度化の要求が高まるにつれて、これに適応し得る感熱記録材料の開発が強く望まれている。また感熱記録プリンタが多方面に使用されるようになってきたために、これによって得られる記録画像の耐水性、耐熱性、耐油性の向上が望まれている。

【0013】しかしながら、現在多用されており、「化5」～「化9」で表される顔色剤を用いた感熱記録材料では、このような要望をすべて満足させることは困難である。例えば、「化5」で表される2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンは、鮮明で実用上安定な熱発色画像を与え、しかも品質が安定で低価格であり、入手しやすい等の理由から汎用されている顔色剤であるが、融点が156～158℃と高いために、これを用いた感熱記録材料は熱感度が低く、高速記録用としては性能が不十分である。また、「化6」で表される4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルは融点が111℃で高速記録用顔色剤として十分な熱感度を有しており、多用されているが、これを用いた感熱記録材料は熱発色画像の経時安定性が不足している。

*【0014】このように既知の顔色剤の性能は高感度・高性能の感熱記録材料用としては必ずしも十分ではなく、解決すべき多くの問題点を残しているため、新規な顔色剤を開発して、これらの諸問題を解決することが強く望まれている。

【0015】本発明はこのような事情に鑑み、顔色剤として用いることができる新規化合物及びこれを顔色剤として用いた高感度・高性能の感熱記録材料を提供することを目的とする。

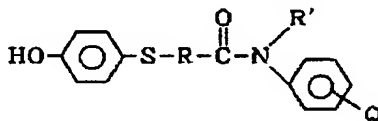
【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者等は前記目的を達成するために高感度・高性能の感熱記録材料に適した顔色剤を求めて種々検討を重ねた結果、新規な顔色剤となる4-(N-アリアルカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化合物を見出し、本発明を完成した。

【0017】かかる本発明の4-(N-アリアルカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化合物は、次記「化10」、「化11」又は「化12」で表わされることを特徴とする。

【0018】

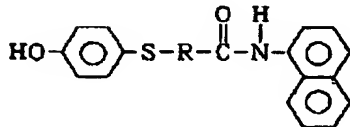
【化10】



(ただし、式中、Rは炭素数が1～17のアルキレン基を表し、R'は水素原子、低級アルキル基またはフェニル基を表し、Qは水素原子、塩素原子、低級アルキル基または低級アルキルオキシ基を表す。)

【0019】

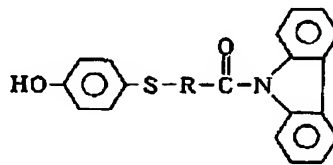
【化11】



(ただし、式中、Rは炭素数が1～17のアルキレン基を表す。)

【0020】

【化12】



(ただし、式中、Rは炭素数が1～17のアルキレン基を表す。)

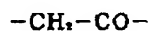
【0021】また、本発明に係る感熱記録材料は、無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体と、この電子供与性染料前駆体と熱時接触反応して当該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを有する感熱記録材料において、上記電子受容性化合物が、上記「化10」～「化12」で表される4-(N-アリアルカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化合物であることを特徴とする。

【0022】上記「化10」～「化12」で表される4-(N-アリールカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化合物は、特に顯色剤として有用であり、これを顯色剤として用いた感熱記録材料は高感度・高性能なものとなる。かかる化合物においては、R、R'及びQの種類を選択することにより、顯色剤としての熱感度を適当に変化させることができ、さらに熱発色画像の経時安定性、耐油性、耐水性等の諸性能を向上させることが可能である。

【0023】ここで、「化10」～「化12」の「-R-10
-CO-」で表される原子団の代表的例を次の「化13」～「化22」に示す。

【0024】

【化13】



【0025】

【化14】



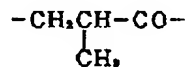
【0026】

【化15】



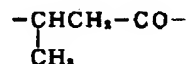
【0027】

【化16】



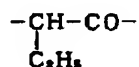
【0028】

【化17】



【0029】

【化18】



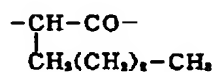
【0030】

【化19】



【0031】

【化20】



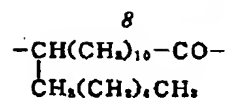
【0032】

【化21】



【0033】

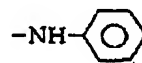
【化22】



【0034】また、「化10」の「-NH-Ph-Q」で表される原子団の代表的例を次に示す。

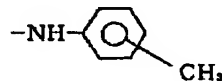
【0035】

【化23】



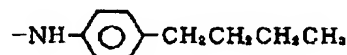
【0036】

【化24】



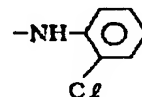
【0037】

【化25】



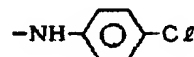
20 【0038】

【化26】



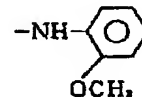
【0039】

【化27】



30 【0040】

【化28】



【0041】

【化29】



40 【0042】すなわち、「化10」で表される4-(N-アリールカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化合物には、例えば前記「化13」～「化22」で表される原子団と、例えば「化23」～「化29」で表される原子団の組み合わせにより構造の異なった多数の化合物が存在する。その代表的化合物の構造式及び融点を「表1」～「表3」に示す。

【0043】

【表1】

番 号 (No.)	構 造 式	融 点 (°C)
1		148~149
2		134~135
3		95~96
4		127~128
5		123~125
6		109~111
7		104~105

【0044】

【表2】

11

12

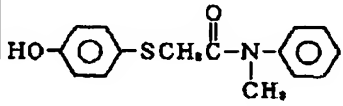
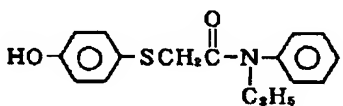
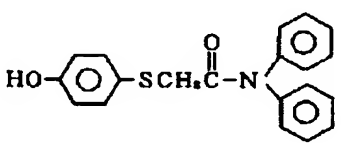
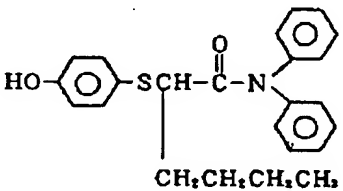
番 号 (No.)	構 造 式	融 点 (°C)
8		135~136
9		112~113
10		108~110
11		125~126
12		99~101

【0045】

【表3】

13

14

番 号 (No.)	構 造 式	融 点 (°C)
13		108 ~ 110.5
14		108.5 ~ 109.5
15		200 ~ 202
16		182 ~ 184

【0046】また、「化11」で表される4-(N-1 【0047】
 -ナフチルカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化 30 【表4】
 化合物の代表的な構造および融点を「表4」に示す。

番号 (No.)	構 造 式	融 点 (°C)
17		89~102
18		109~112
19		143~144
20		201~203

【0048】さらに、「化12」で表される4-(N, * 【0049】
N-ジフェニレンカルバモイルアルキルチオ)フェノー 【表5】
ル系化合物の代表的構造及び融点を「表5」に示す。 *

番号 (No.)	構 造 式	融 点 (°C)
21		171~173
22		133~136

【0050】「化10」～「化12」で表される新規化合物は種々の方法で合成できるが、特に次記A法、B法、C法がよい結果を与える。以下、4-(N-フェニルカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化合物の合成を例として各法について説明する。

【0051】

(A法)：この方法は、例えば4-メルカプトフェノールとN-アリールカルバモイルアルキルハロゲン化物を塩基の存在下に反応させる方法であって、「表6」に示す(a)式のような反応式で表すことができる。反応溶媒と

しては各種のアルコール、エーテル等が適当であり、OHの発生剤としては、NaOH、KOH等が適当である。

【0052】

(B法)：この方法は4-ヒドロキシフェニルチオアルキルカルボン酸誘導体とアリールアミンを縮合させる反応であって、表6に示す(b)式のような反応式で表すことができる。この方法では脱離基Lの種類によって反応条件が異なり、Lがハロゲン原子である場合が反応し易い。

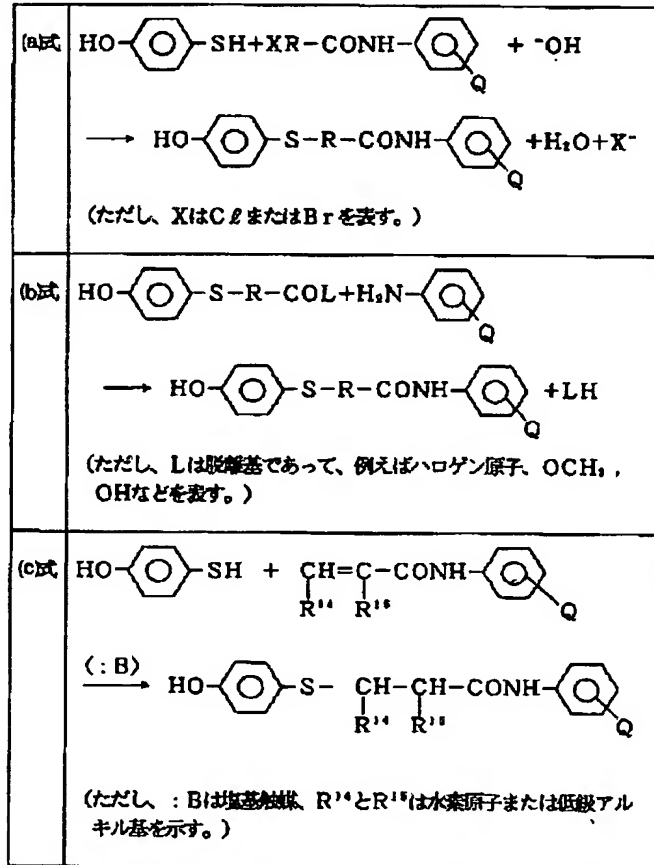
【0053】

(C法)：この方法は4-メルカプトフェノールを α 、 β -不飽和カルボン酸のN-アリールアミドに付加させる反応であって、触媒として塩基が有効である。この方法は「表6」に示す(c)式のような反応式で表わすことができる。この方法で用いる α 、 β -不飽和カルボン酸*

としては、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸などが入手しやすい。すなわち、C法はこれらの不飽和酸を用いる合成方法として有効である。

【0054】

【表6】



【0055】本発明に係る感熱記録材料は以上説明した4-(N-アリールカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化合物を顔色剤として用いたものである。

【0056】一方、本発明に係る感熱記録材料に使用する発色剤は特に制限されるものではないが、トリアリールメタン系化合物、ジアリールメタン系化合物、フルオラン系化合物、チアジン系化合物、スピロピラン系化合物等を挙げることができる。この中でトリアリールメタン系化合物および前述した「化4」で示されるフルオラン系化合物が最も適当であり、その具体例を次に示す。

クリスタルバイオレットラクトン

マラカイトグリーンラクトン

3-N,N-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-N,N-ジブチルアミノ-6-クロロ-7-オルトクロロアニリノフルオラン

3-N,N-ジエチルアミノ-7-(N-メチルアニリノ)フルオラン

3-N,N-ジメチルアミノ-6-メトキシフルオラン

40 3-N,N-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2,4-ジメチルアニリノ)フルオラン

3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン
なお、これらのロイコ染料も単独または二種以上混合して使用できる。

【0057】本発明の感熱記録材料は、上述した新規な顔色剤と、発色剤とを含有し、該新規顔色剤により高性能・高感度化を実現するものであるが、本発明の効果を損わない範囲で他の顔色剤や増感剤等の補助剤を併用してもよい。

50 【0058】併用できる他の顔色剤としては、フェノー

ル誘導体、例えば前述した「化5」～「化9」で示される顔色剤が好ましく、次にその具体例を示す。

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン
ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)スルフィド

4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル

4-ヒドロキシ安息香酸エチル

4-ヒドロキシフタル酸ジメチル

4-ヒドロキシフタル酸ジベンジル

2, 4-ジヒドロキシ安息香酸ベンジル

1, 7-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3, 5-ジオキサヘプタン

ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸n-ブチル
ペンタメチレン-ビス(m-ヒドロキシフェニル)エーテル

2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)

【0059】また、本発明の感熱記録材料に用いることができる増感剤としては、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド等の脂肪酸アミド、エチレンビスアミド、ポリエチレンワックス、テレフタル酸ベンジル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、ジ-p-トリルカーボネート、p-ベンジルピフェニル、フェニル-α-ナフチルカーボネート等を挙げることができる。

【0060】本発明の感熱記録材料は、以上説明した顔色剤、発色剤、及び必要に応じて増感剤などの補助剤に適当な結合剤を加えて形成された感熱記録層を有するものである。この感熱記録層を形成するには、例えば、まず、発色剤に上記「化10」～「化12」で示される新規顔色剤の一種以上を加え、さらに必要に応じて他の既存の顔色剤や増感剤などを加え、これら諸剤を適当な濃度の結合剤水溶液に混合する。次に、これをボールミルやサンドグラインダーなどの摩砕機あるいは適当な乳化装置により上記諸剤が数ミクロン以下の粒子径になるまで微粒子化し、さらに目的に応じて各種の添加材料を加えて塗布液とする。

【0061】ここで、本発明に用いられる結合剤としては、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルローズ、メチルセルローズ、デンプン類、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体などを挙げることができ、これらを単独若しくは二種以上組合せて用いればよい。

【0062】また、添加材料としては、カオリン、ケイソウ土、タルク、酸化チタン、水酸化アルミニウム、硫酸バリウムなどの充填剤や各種の離型剤、紫外線吸収剤、滑剤、耐水化剤、分散剤、消泡剤などが用いられる。

【0063】上述した塗布液に使用する発色剤、顔色剤、増感剤、その他の各種成分の種類及び量は、要求される性能や記録適性にしたがって決定され、特に限定さ

れるものではないが、通常、発色剤1重量部に対して顔色剤1～8重量部、充填剤1～20重量部を使用する。また、結合剤は全固形分中10～20重量%用いるのが適当である。そして、上述した塗布液を、紙や各種フィルム類等に塗布し、乾燥することにより、目的とする本発明の感熱記録材料が得られる。

【0064】

【実施例】以下、本発明を合成例および感熱記録材料例により説明する。合成例には新規顔色剤として有効な上記「化10」～「化12」で表される4-(N-アリアルカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化合物の合成例を、感熱記録材料例にはこの新規顔色剤を含有する感熱記録材料の例を示す。なお、合成例、感熱記録材料例中に記載の部は重量部を表す。

【0065】

(合成例1) 4-(N-(3-メチルフェニル)カルバモイルメチルチオ)フェノール(「表1」のNo. 3の化合物)の合成

m-トリイジン53.6部、トリエチルアミン54.6部およびベンゼン200部の溶液を10～15℃に冷却し、攪拌しながら、同温度でクロロアセチルクロリド67.8部を1.5時間を要して滴下し、15～20℃で1時間攪拌する。次に、析出したトリエチルアミンの塩酸塩をろ別し、ろ液を水洗し、これに硫酸マグネシウムを加えて脱水乾燥後、溶媒のベンゼンを除去することにより油状物90部を得た。この油状物をベンゼンとヘキサンとの混合溶媒で再結晶して、融点が91～92℃の無色結晶76.3部を得た。この結晶がN-(3-メチルフェニル)クロロアセチルアミドであることをプロトンNMRスペクトルで確認した。このようにして得たN-(3-メチルフェニル)クロロアセチルアミド36.7部をメタノール300部に溶かした溶液を約20℃に保ち、攪拌しながら、4-メルカプトフェノール26.5部と水酸化カリウム11.8部とをメタノール95部に溶かした溶液を同温度で滴下し、滴下終了後、次第に昇温して40℃とし、3時間この温度で攪拌した。次いで、析出した塩化カリウムの結晶をろ別し、ろ液に水30部を加え、減圧・加温下にメタノール50部を蒸留して除き、残った溶液を放冷し、析出した結晶をろ別した。このときの収量は23.6部であった。これをメタノールと水の混合溶媒で再結晶して融点95～96℃の白色結晶を得た。この結晶の化学構造が「表1」のNo. 3であることをプロトンNMRで確認した。なお、この合成方法は前述したA法の代表例である。

【0066】

(合成例2～6)

「表1」のNo. 1, No. 2, No. 4, No. 5及び「表2」のNo. 8の化合物を合成例1と同様な方法で合成した。これらの化合物は「表1」及び「表2」に記載したような融点を示した。

【0067】

(合成例7) 4 - [1 - (N - フェニルカルバモイル) - 1 - ベンチルチオ] フェノール (「表2」のNo. 12の化合物) の合成

α - プロモカブロン酸カリウム54.8部をメタノール300部に溶かし、攪拌しながら、これに4 - メルカプトフェノール25.2部と水酸化カリウム11.2部とをメタノール95部に溶かした溶液を約15℃で滴下し、滴下終了後20℃で3時間攪拌した。次に、35%塩酸25部と水250部とからつくった希塩酸を加え、減圧下で加温してメタノールを留去し、反応物を塩化メチレンで抽出した。この抽出液を硫酸マグネシウムで脱水乾燥し、塩化メチレンを留去して、40部のα - (4 - ヒドロキシフェニルチオ) カブロン酸を得た。このようにして得たα - (4 - ヒドロキシフェニルチオ) カブロン酸24部、アニリン10部、三塩化リン7部、トルエン90部の溶液を85~90℃に5時間加熱攪拌し、放冷後水で3回洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで脱水乾燥し、次いでトルエンを減圧・加温下に除くことにより、30部の固体を得た。これをベンゼン及びヘキサンの混合溶媒で再結晶して融点99~101℃の無色結晶を得た。この結晶の構造が「表2」のNo. 12であることをプロトンNMRスペクトルで確認した。なお、この合成方法は前記B法の代表例である。

【0068】

(合成例8)

「表2」のNo. 11の化合物を合成例7と同様な方法で合成した。この化合物は「表2」に記載したような融点を示した。

【0069】

(合成例9) 4 - [2 - (N - フェニルカルバモイル) - 1 - プロピルチオ] フェノール (「表2」のNo. 9の化合物) の合成

4 - メルカプトフェノール25.2部とカリウム - t - ブトキシド0.5部をジオキサン100部に溶かし、15℃で攪拌しながら、これに、メタアクリロイルアニリド32.2部をジオキサン100部に溶かした溶液を同温度で滴下し、滴下終了後20℃で3時間、40℃で2時間攪拌した。次に、酢酸0.3部を加え、減圧・加温下でジオキサンを除き、得られた固体をベンゼンで再結晶して融点が112~113℃の無色結晶47部を得た。この結晶の構造が「表2」のNo. 9であることをプロトンNMRスペクトルで確認した。なお、この合成方法は前記C法の代表例である。

【0070】

(合成例10~12)

「表1」のNo. 6, No. 7及び「表2」のNo. 10の化合物を合成例9と同様な方法で合成した。これらの化合物は「表1」及び「表2」に記載したような融点を示した。

【0071】

(合成例13) 4 - (N - メチル - N - フェニルカルバモイルメチルチオ) フェノール (「表3」のNo. 13の化合物) の合成

クロロアセチル - N - メチルアニリド (融点67~68℃) を用い、合成例1と同様な方法で合成した。この化合物は「表3」に記載したような融点を示した。

【0072】

(合成例14) 4 - (N - エチル - N - フェニルカルバモイルメチルチオ) フェノール (「表3」のNo. 14の化合物) の合成

クロロアセチル - N - エチルアニリドを用い、合成例1と同様な方法で合成した。この化合物は、「表3」に記載したような融点を示した。

【0073】

(合成例15) 4 - (N, N - ジフェニルカルバモイルメチルチオ) フェノール (「表3」のNo. 15の化合物) の合成

N - クロロアセチル - N, N - ジフェニルアミン (融点119~120℃) を用い、合成例1と同様な方法で合成した。この化合物は、「表3」に記載したような融点を示した。

【0074】

(合成例16) 4 - [1 - (N, N - ジフェニルカルバモイル) - 1 - ベンチルチオ] フェノール (「表3」のNo. 16の化合物) の合成

N - 2 - プロモヘキサノイル - N, N - ジフェニルアミンを用い、合成例1と同様な方法で合成した。この化合物は、「表3」に記載したような融点を示した。

30 【0075】

(合成例17) 4 - [2 - (N - 1 - ナフチルカルバモイル) - 1 - プロピルチオ] フェノール (「表4」のNo. 17の化合物) の合成

4 - メルカプトフェノール18.93部とカリウム - t - ブトキシド0.8部をジオキサン75部に加え、15℃で攪拌しながら、これに、メタアクリロイル - 1 - ナフチルアミド (融点108~111℃) 31.54部をジオキサン75部に溶かした溶液を15℃で滴下し、滴下終了後20℃で3時間、40℃で2時間攪拌した。次に、酢酸0.5部を加え、減圧・加温下でジオキサンを除き、得られた固体を、メタノールで2回再結晶して、融点が99~102℃の無色結晶34部を得た。この結晶の構造が「表4」のNo. 17であることをプロトンNMRで確認した。

【0076】

(合成例18) 「表4」のNo. 18の化合物の合成
合成例17のメタアクリロイル - 1 - ナフチルアミドの代わりにアクリロイル - 1 - ナフチルアミド (融点137~139℃) を使用し、合成例1と同様な方法で「表4」のNo. 18の化合物を合成した。

【0077】

(合成例19) 「表4」のNo. 19の化合物の合成
4-メルカプトフェノール26.5部と水酸化カリウム11.3部をメタノール80部に溶し、攪拌しながら、これに、4-クロロブチリル-1-ナフチルアミド(融点107~108℃)49.4部をメタノール150部とジオキサン100部に加温溶解して注入し、窒素を通じながら、55~60℃で8時間攪拌した。析出した塩化カリウムをろ別し、メタノールを減圧下に蒸留して除き、得られた固体をメタノールで2回再結晶して、白色針状結晶55部を得た。この結晶の化学構造が「表4」のNo. 19であることをプロトンNMRで確認した。 *

A液

3-(N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ)-6-メチル
-7-アニリノフルオラン 20部
ポリビニルアルコールの10%水溶液 20部
水 60部

B液

4-[2-(N-フェニルカルバモイル)-1-プロピルチオ]
フェノール(「表2」のNo. 9の化合物) 20部
ポリビニルアルコールの10%水溶液 20部
水 60部

C液

ステアリン酸亜鉛 5部
炭酸カルシウム 20部
ポリビニルアルコールの10%水溶液 20部
水 120部

次いで、A液:B液:C液を1:3:3の割合で混合して感熱発色層形成塗布液を調製し、上質紙(坪量60g/㎡)の表面に乾燥固形分が7.5g/㎡となるように塗布乾燥し、感熱記録材料例1(感熱記録紙)を得た。

【0080】

(感熱記録材料例2)

感熱記録材料例1で用いた4-[2-(N-フェニルカルバモイル)-1-プロピルチオ]フェノールの代りに4-[3-(N-フェニルカルバモイル)-1-プロピルチオ]フェノール(「表2」のNo. 8の化合物)を用いた以外は、感熱記録材料例1と同様にして本発明の感熱記録材料例2を得た。

【0081】

(感熱記録材料例3)

感熱記録材料例1で用いた4-[2-(N-フェニルカルバモイル)-1-プロピルチオ]フェノールの代りに4-[N-(3-メチルフェニル)カルバモイルメチル

A液

3-(N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ)-6-メチル
-7-アニリノフルオラン 20部
ポリビニルアルコールの10%水溶液 20部
水 60部

B液

【0078】

(合成例20) 4-(N,N-ジフェニルカルバモイルメチルチオ)フェノール(「表5」のNo. 21の化合物)の合成
N-クロロアセチルカルバゾール(融点104~105℃)を用い、合成例1と同様な方法で合成した。この化合物は「表5」に記載した融点を示した。

【0079】

(感熱記録材料例1)

下記処方の混合物をそれぞれ磁性ボールミル中で2日間粉砕分散したA液、B液およびC液を調製した。

チオ]フェノール(「表1」のNo. 3の化合物)を用いた以外は、感熱記録材料例1と同様にして本発明の感熱記録材料例3を得た。

【0082】

(感熱記録材料例4)

感熱記録材料例2~3と同様にして、「表2」のNo. 10の化合物を顔色剤として用いて本発明の感熱記録材料例4を得た。

【0083】

(感熱記録材料例5)

感熱記録材料例2~3と同様にして、「表1」のNo. 7の化合物を顔色剤として用いて本発明の感熱記録材料例5を得た。

【0084】

(感熱記録材料例6)

下記処方の混合物をそれぞれ磁性ボールミル中で2日間粉砕分散したA液、B液およびC液を調製した。

25	26
「表4」のNo. 17の化合物	20部
ポリビニルアルコールの10%水溶液	20部
水	60部
C液	
炭酸カルシウム	20部
ポリビニルアルコールの10%水溶液	20部
水	120部

次いで、A液：B液：C液を1：3：3の割合で混合して感熱発色層形成塗布液を調製し、上質紙（坪量60g/㎡）の表面に乾燥固形分が7.5g/㎡となるように塗布乾燥し、感熱記録材料例6（感熱記録紙）を得た。

【0085】

（感熱記録材料例7）

感熱記録材料例6で用いた「表4」のNo. 17の化合物の代りに「表4」のNo. 18の化合物を用いた以外は、感熱記録材料例6と同様にして本発明の感熱記録材料例7を得た。

【0086】

（感熱記録材料例8）

感熱記録材料例6で用いた「表4」のNo. 17の化合物の代りに「表4」のNo. 19の化合物を用いた以外は、感熱記録材料例6と同様にして本発明の感熱記録材料例8を得た。

【0087】

（感熱記録材料例9）

感熱記録材料例6で用いた「表4」のNo. 17の化合物の代りに「表5」のNo. 22の化合物を用いた以外は、感熱記録材料例6と同様にして本発明の感熱記録材料例9を得た。

【0088】

（比較例1）

感熱記録材料例1で用いた4-〔2-（N-フェニルカルバモイル）-1-プロピルチオ〕フェノール（「表2」のNo. 9の化合物）の代りに4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルを用いた以外は、感熱記録材料例1と同様に*

*して、比較用の感熱記録紙を得た。

【0089】

（比較例2）

感熱記録材料例6で用いた「表4」のNo. 17の化合物の代りに4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルを用いた以外は、感熱記録材料例6と同様にして、比較用の感熱記録紙を得た。

【0090】

（試験例1）

以上のようにして得た本発明の感熱記録材料1～5ならびに比較用の感熱記録紙の品質性能試験を行った。この結果は「表7」に示す。なお、表示した試験項目の測定方法は次の通りである。

(1) 地肌着色：感熱記録材料の着色濃度をマクベス濃度計で測定した。

(2) 発色試験：熱傾斜試験機（株式会社東洋精機製作所製）を用いて120℃および130℃で2秒間感熱記録材料（感熱記録紙）を1気圧で押圧したときの発色濃度をマクベス濃度計で測定した。

(3) 経時安定性試験：130℃の発色試験で発色させた感熱記録材料を1週間室温に放置した後、白粉析出現象の有無を肉眼で判定した。

(4) 耐水性試験：130℃で発色させた感熱記録材料を、水道水中に24時間浸漬させ、試験前後の着色濃度をマクベス濃度計で測定し、試験前濃度に対する試験後濃度の割合をパーセントで示した。

【0091】

【表7】

	地肌着色濃度	発色濃度		白粉析出	着色度耐水性(%)
		120℃	130℃		
感熱記録材料例1	0.08	1.58	1.58	無	89
" 2	0.08	1.44	1.59	無	85
" 3	0.09	1.44	1.49	無	87
" 4	0.08	1.50	1.53	無	80
" 5	0.08	1.35	1.36	無	82
比較例1	0.10	1.42	1.44	有	55

【0092】

（試験例2）

上述した感熱記録材料例6～8ならびに比較用の感熱記録紙の品質性能試験を試験例1と同様に行った。なお、

発色試験の温度を140℃及び150℃とし、150℃で発色させた感熱材料を経時安定性試験及び耐水性試験に供した。この結果は「表8」に示す。

【0093】

【表8】

*

	地肌 着色濃度	発色濃度		白粉 析出	着色度 耐水性 (%)
		140℃	150℃		
感熱記録材料例6	0.12	1.17	1.24	無	104
" 7	0.11	1.32	1.31	無	98
" 8	0.11	1.29	1.39	無	101
" 9	0.11	1.21	1.21	無	107
比較例 2	0.10	1.26	1.28	有	60

【0094】「表7」及び「表8」の結果から、本発明の感熱記録材料は高感度で、しかも画像部の保存による白粉の析出がなく、かつ画像部の耐水性が高いなど、諸性能が優れたものであることが判った。

【0095】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る新規

な4-(N-アリールカルバモイルアルキルチオ)フェノール系化合物は特に顔色剤として用いて有用であり、また、これを顔色剤として用いた本発明に係る感熱記録材料は、高感度・高性能であり、高密度・高速記録用に適したものである。